



化学形态分析

袁东星 王小如 杨芃原 黄本立

(厦门, 厦门大学化学系, 361005)

摘 要

本文综述了金属元素的化学形态分析, 包括: 形态分析的方法与技术, 形态分析在水、土壤、空气和生物样品中的应用, 样品的处理方法等。

关键词: 化学形态分析, 金属。

化学形态分析 (Speciation) 是生命科学对分析化学提出的挑战性新课题。现代科学研究表明: 元素形态影响生物活性, 进而影响环境与人类健康^[1-3]。八十年代以来, 已有一些关于形态分析的专著和综述^[4-9]问世, 或作为环境分析论著的新内容^[2,10,11]。近年来各国际分析化学会议均把它作为独立学科看待。

化学形态分析通常指的是金属和与生命有关元素的价态和络合态分析, 即测定人们感兴趣的元素的各种价态、络合态及其在样品中的含量, 或分组分类的形态分布。

分 析 方 法

形态分析方法, 根据使用的检测器的性质可分为电分析法、光分析法 (包括分子光谱法和原子光谱法)、质谱法和分离分析法; 根据采用的分析技术种类和检测器的多少又可以分单检测器法、双检测器法、分离检测法等。

1. 单检测器法

紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 已被广泛地应用于不太复杂的形态分析, 一般可以分析两种不同的无机金属离子价态。通常先测某种价态金属离子与某显色剂形成的络合物, 接着将试样经氧化还原处理, 使待测元素全部转化成可与显色剂作用的价态, 然后测元素总量, 最后用差减法计算未被直接测到的另一价态的金属离子。使用这种方法可分析 Fe(II)/Fe(III)、Cr(III)/Cr(VI) 等^[12]。选择络合剂, 可以分析样品中所谓“自由”的无机金属离子和有机络合物, 如样品中的 Al^[13,14] 和 As^[15]。分光法简单经济, 但选择性差, 受干扰因素多, 络合剂的选择成为一个很重要的环节。

七十年代 Ruzicka 发展起来的流动注射分析 FIA 方法在形态分析中起着十分重要的作用。样品溶液和显色剂、氧化还原剂的混合、分析溶液的输送, 都可以通过 FIA 来实现^[12,16]。Castro 对此有很好综述^[12]。

电分析法亦常用来进行某些元素的价态分析。例如用示差脉冲阳极溶出伏安法分析 Cd、Pb、Zn^[17]、Cu^[18]; 阴极溶出伏安法分析 Se^[19]; 示差脉冲极谱法分析 Mn^[20]; 经典极谱法分析 Fe^[21] 等。其中, 阳极溶出法更适用于痕量分析。电分析法常采用离子选择性电极以提高检测

选择性。同分光法相比较,电分析法具有较专一检测功能。

公认的专一检测器有原子光谱检测器和质谱检测器(MS)等。可惜这些仪器对元素的价态和络合态并无选择性。单一的原子光谱检测器如原子吸收光谱仪(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP/AES),一般被认为是不适用于形态分析的。然而,利用氢化物发生技术,可使某些元素如 Sn、As、Sb、Pb、Bi、Se 和 Te 的原子光谱形态分析成为可能^[2,22~27]。基于不同价态元素产生氢化物的能力和氢化物气化点的不同,可选择性地检测某一价态元素的含量。

2. 双检测器法

同时使用两台检测器,可让一台检测器检测元素的某一形态而另一台检测器检测元素的另一形态或元素总量。两台检测器可以是 UV-Vis, 电化学检测器, 原子光谱检测器及其它检测器的组合。FIA 的配套使两台检测器可以在线工作。Castro 等曾对 FIA-双检测器的组合形式和联接方法进行过详细的介绍^[16,28,29]。一台 UV-Vis 和一台原子光谱检测器如 AAS 的结合应用广泛。典型的例子是用于 Cr 和 Fe 的形态分析^[30,31], 先使 Cr(IV)与 DPC (diphenylcarbozide) 反应, 或使 Fe(II)与 1,10-邻菲咯啉反应, 以分光法检测 Cr(VI)或 Fe(II)的含量, 以 AAS 测 Cr 或 Fe 的总量, 最后以差减法计算 Cr(III)或 Fe(III)的含量。

3. 分离检测法

由于样品的复杂性,往往需要采取分离技术进行样品预处理。常用的分离手段有萃取、沉淀、离心、色谱分离等。分离法前处理,可以是在线的或离线的。

离线的萃取分离法一般和石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)联用。选择一定溶剂萃取样品中某一价态的金属离子,分步检测不同价态的同一元素,然后再测元素总量。采用这种技术,可以分析海水样品中的 Cu^[32]、Sn^[33], 以及土壤和生物样品中的 As^[34]、Hg^[35,36]等。FIA 的应用可使原来的离线萃取成为在线萃取,包括液液萃取和固液萃取。GFAAS 具有灵敏度高、进样量少的特性,但它不宜监测连续流动体系。FIA 或色谱与 GFAAS 的联机接口方法尚未很成熟。Irgolic 等曾用 N₂ 将样品从取样环吹入石墨炉中,以实现无机 As 和各种有机 As 的在线形态分析^[37]。近年来,人们希望用计算机控制经过改制的自动进样器来解决接口问题^[38,39]。

色谱技术用于形态分析的样品前处理时,分析灵敏度、准确度和速度都有实质性的改善。当代分析科学家一致认为,只有将高效液相色谱(HPLC)或气相色谱(GC)与某种专一检测器联机使用才能进行令人信服的形态分析。原子光谱仪器(如 AAS、ICP/AES)和质谱仪器(如电感耦合等离子体质谱(ICP/MS))都是所谓的专一检测器。近年来,HPLC-AAS^[40~42], GC-AAS^[43], HPLC-ICP/AES^[40,44]的联用技术已应用于 Pb、Sn、As、Se、Hg、Sb、Cr、Cu、Al 和 Cd 等元素的形态分析。目前形态分析检出限最佳的可能是 HPLC-ICP/MS。近期大量这方面工作的报道^[40,44~57]表现了当今形态分析仪器的重点。

HPLC 和伏安法联用,用于测定 Cr(III)/Cr(VI)^[58]; HPLC 还可以与其它检测器如直流等离子体发射光谱^[59,60]、微波等离子体发射光谱(MIP/AES)、光电化学检测、光离子化检测等新型检测器相联接。Krull 对这些检测器与 HPLC 的联机概况及应用做了综述^[61]。GC 的专一检测器一般是 AAS 或 MIP/AES。MIP/AES 是比 ICP/AES 更理想的检测 S、P 等与生命有关非金属元素的检测器。Carnahan^[62]着重讨论了 MIP/AES 做为专一检测器

与GC的联机及其应用。当分离对象不太复杂时,可由FIA带动低压微型色谱柱,与ICP/AES等检测器联用。这种技术被用于测定Cr^[63,64]、Hg^[63]。

其它种类的分离-检测法的应用还有:GC-MIP/MS测Sn^[65];超临界色谱-ICP/MS测Si^[66];共沉淀分离-AAS测Cr^[67];共沉淀-X荧光法测V^[68];萃取-中子活化分析法测Sb和As^[69];气-液相色谱法测As^[70]及其它元素如Pb、Hg、Se和Sn^[71]。

4. 其它方法

除了上述的三大类形态分析方法外,科研工作者还尝试了许多其它方法来解决一些特殊要求的问题。例如用同位素稀释质谱法测I^[72];亦有利用热力学数据来计算海水中各种无机离子含量^[73]。

应 用

1. 水样

水样(包括海水、江湖水、雨水、地下水、污水等)中某些金属元素和与生命有关元素的形态分析研究得最多,主要是确定水样中某金属元素的总自由金属离子和总有机金属化合物的百分含量。采用螯合树脂如Chelex-100^[74~77]和阳离子交换树脂^[78~80]富集金属离子,稳定的有机金属络合物直接流过柱子不被富集。分别测定被树脂富集的和不被富集的金属元素含量,必要时可再测水样中金属元素总量,可得出有机和无机不同组分的含量。分离手段还有萃取分离^[32,33,81~83]、离心、浮选^[84,85],固液萃取色谱^[86~88]、气相色谱^[89,90]、共沉淀^[91]等等。检测方面,阳极溶出法多用于Cu、Pb、Cd和Sb这些元素的检测^[74,80,82],而原子光谱法则广泛应用于各种金属元素。

加拿大的Chau(周耀岐)对水样中的Sn^[92]和Pb^[93]等金属元素的形态分析做过详细的研究,写了不少综述^[40,84~88]。蒙飞和袁秀顺做了关于天然水中P的形态分析的综述^[84]。mizuike对天然水中痕量金属形态分析方法进行了评价^[86],在水样前处理中重点讨论了离心和浮选法。Harzdorf总结比较了Cr的形态分析方法^[99],认为极谱法最切实可行。雨水样品(如酸雨)中C、N、S等非金属的对应酸根,是构成酸雨的主要成份,可通过离子色谱法来分析。吴宏和彭中贵^[100],对此有详尽的介绍。

2. 土壤和沉积物

土壤和天然水一样,它所含的金属元素的形态直接影响着动植物的生物活性。土壤中化学反应机理复杂,成分不均,样品的前处理步骤繁杂,使土壤中各元素的形态分析受到很大限制。经常需要对样品进行浸取和萃取^[101,102]。浸取和萃取剂可以是盐、弱酸缓冲液、强酸、强碱、络合剂、有机溶剂等,甚至可以是水^[103]。Campanella曾对污泥样品的浸取方法进行过比较和评价^[104]。Karstensen^[105]和Bridle^[106,107]等亦对城市垃圾焚化炉灰的浸取方法做过评价。不同的浸/萃取剂将不同程度地从土壤样品中释放出金属离子,据此可进行一些初步的形态分析工作。人们正在寻找一种公认的标准浸/萃取方法,因为样品处理的具体步骤,如浸/萃取时间、温度等都会影响分析结果。

土壤和沉积物中金属形态分析的例子很多,经处理的样品,大都由色谱法分离,再以AAS检测。有机和无机As的形态分析方法有阴离子交换-GFAAS^[108]或HPLC-GFAAS^[109];分析有机Pb可用GC-GFAAS^[110]或GC-AAS^[97];GC-AAS还曾用于Hg的

分析^[35,36,111]。LC-AAS曾用于Al的分析^[112]。于天仁、王振权^[113],对土壤中各形态的P、N、S等的分析做了分类和概述。可是这些经典的方法一般都是离线的化学分析法,费时费工,灵敏度较低。

3. 空气

空气污染分析主要是空气中气体气溶胶和微粒成分的形态分析。其中部分是形成酸雨的C、N、S等非金属元素的形态分析,可用离子色谱法进行^[100]。离子色谱法还可分析汽车尾气和大气环境中的铵和烷基胺^[100]。各种成分的气溶胶,各种有毒金属化合物的微小颗粒,亦是造成空气污染的主要祸因。经研究发现有毒金属的浓度与其颗粒的大小成反比^[106,114]。Davison等发现火力发电厂的空气中含有大量小颗粒的Cd、Pb、Sb、Zn、Ni和Cr^[116]。Karstensen和Lund在城市垃圾焚化厂的气氛中也发现同样的情况^[105]。

空气中有关元素的形态分析的关键在于空气样品的收集和提取。可以采用过滤、吸收或吸附的方法。过滤法^[116-121]选用不同型号的滤网、滤膜,将空气中各种颗粒根据其大小收集起来。吸收吸附法采用了水、膜等吸收剂和吸附载体。将烟气通过水中,水可以吸收Cr^[122],含无机和有机Hg的气体通过经处理的各种金属膜,可以被分类吸收^[123-125]。空气中的各种Sn化合物可被吸附剂Chromosorb 102吸附^[126]。各种Pb化合物可被多孔聚合物吸附^[128]。空气中的金属微粒和各种化合物-经浸/萃取、溶解解吸转移到液相中后,形态分析就可以参照水样分析法进行。报道的分析方法大多为GC-AAS或HPLC-AAS法。由于As、Sn、Hg、Pb等元素的有机化合物的气化点都较低,故分离法一般都采用GC^[126,128,129],或是氢化物发生法^[127]。

4. 生物样品

固体生物样品如贝类、鱼类、藻类、动物肌肉等的前处理一般比较困难,因为空气样品和土壤样品处理中常用的浸/萃取法可能引起生物样品中金属或金属络合物与蛋白、氨基酸等发生作用而改变其形态。因此,已报道的生物样品的金属元素形态分析一般仅区分了“有机”和“无机”金属两大类。氢化发生和GC分离可以解决某些元素如Hg、Se、Sn和Pb化合物的分析^[2,123,130,131]。采用其它方法可对生物样品中的As^[132]、Hg^[133]和Cr^[134]进行形态分析。ICP/MS对Sn进行形态分析的检测限可比ICP/AES的低3个数量级^[135],虽然用于分离的HPLC色谱条件相同。Mason近期对生物样品中金属元素形态分析的LC-ICP/MS方法做了综述^[57]。

消化固体生物样品一般有两种方法。Forsyth用酶消化样品^[136],Chau采用TMAH(tetramethyl-ammonium hydroxide)消化样品^[137,93,96,97],处理过的样品可做Pb、Sn等元素的形态分析。

同固体生物样品相比,血浆样品的前处理就容易一些。一般经过滤、离心即可。血浆中的有机Zn、有机Cu、有机Fe和Se都可在采用色谱分离后,用原子光谱法进行检测,血浆分析的具体例子有:凝胶渗透色谱-GFAAS^[138]或直流等离子体检测^[139]、LC-ICP/MS^[66]分析有机Zn、Fe、Cu;凝胶渗透色谱-FAAS分析Zn^[140];LC-GFAAS分析各种形态的Fe^[141];氢化发生-AAS分析Se^[142]。

结 语

化学形态分析在科研、环境保护及医学临床工作中的重要性日益突出,作为分析化学领域中新崛起的一门分支学科,化学形态分析要求分析科学家们拥有现代的检测仪器及全面的综合知识。公认 HPLC 或 GC 与原子光谱仪或质谱仪的联用是进行形态分析的最可靠的方法。然而,样品的复杂性往往要求在 HPLC 或 GC 分离之前还要进行消化或富集等前处理工作。在另一方面,对一些简单的样品的简单形态分析,分光光度法和电分析法仍然有它们的独到之处。形态分析的发展趋势是达到尽可能详细的形态分类和尽可能超痕量的检出这一目的, HPLC-ICP/MS 仪器正站在这一进军队伍的前列。

致谢 林建明在文献调研时给予帮助。有关工作得到国家自然科学基金资助。

参 考 文 献

- [1] W. G. Sunda, D. Klaveness and V. Palumbo, in: C. J. M. Kramer and J. C. Duinker (eds), "Complexation of Trace Metals in Natural Waters", Nijhoff/Junk, The Hague, 393, 1984
- [2] P. J. Craig (ed), "Organometallic Compounds in the Environment. Principles and Reactions", Longman, Harlow, 1986
- [3] R. W. Winter, Aquatic Toxicol., 5, 267(1984)
- [4] M. Bernhard, F. E. Brinckman and P. J. Sadler (eds), "The Importance of Chemical Speciation" in Environmental Processes", Springer, Berlin Heidelberg, New York, 1986
- [5] G. G. Leppard(ed), "Trace Element Speciation in Surface Waters and Its Ecological Implications", Plenum, New York, (1983)
- [6] J. R. Kramer, H. E. Allen(eds), "Metal Speciation. Theory, Analysis and Application", Lewis Pub. Chelsea (Michigan), (1988)
- [7] G. Schwedt, Fresenius Z. Anal. Chem., 327, 9(1987)
- [8] P. H. E. Gardiner, Topics Current Chem., 141, 145(1987)
- [9] W. Lund, Fresenius J. Anal. Chem., 337, 557(1990)
- [10] D. T. E. Hunt and A. L. Wilson, "The Chemical Analysis of Water. General Principles and Techniques", 2 edn., Royal Soc. Chem., London. chap. 11, 5, 1986
- [11] D. F. S. Natusch and P. K. Hopke (eds), "Analytical Aspects of Environmental Chemistry", Wiley, New York, 1983
- [12] M. D. Luque de Castro, Talanta, 33, 45(1986)
- [13] J. M. Henshaw, Environ. Anal. Chem., 34, 119(1988)
- [14] G. M. Morrison, Analyst, 115, 1371(1990)
- [15] 庞叔薇, 分析化学, 18, 146(1990)
- [16] M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38, 171(1990)
- [17] M. Esterban, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38, 75(1990)
- [18] I. Gregori, Environ. Anal. Chem., 34, 315(1988)
- [19] 杨孙楷, 厦门大学学报, 自然科学版, 26, 96(1987)
- [20] A. Balikungeri, Environ. Anal. Chem., 34, 215(1988)

- [21] M. E. Beyer, A. M. Bond and R. J. W. Melaughlin, *Anal. Chem.* 47,479(1975).
- [22] X. Wang and R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta*, 42B(1/2),139(1987)
- [23] 林跃河, 博士论文, 厦门大学化学系, (1991)
- [24] 索有瑞, **环境化学**, 9,54(1990)
- [25] L. Campanella, et al., *Chim. Ind. (Milan)*, 69,90(1987)
- [26] L. Randall, et al., *Environ. Technol. Lett.*, 7,571(1986)
- [27] R. Borja, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 338,16(1990)
- [28] M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel, *Trends in Anal. Chem.*, 5,71(1986)
- [29] J. Ruz, A. Rios, M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel, *Talanta*, 33,199(1986)
- [30] J. L. Burguera and M. Burguera, *Anal. Chem. Acta*, 161,375(1984)
- [31] T. P. Lynch, N. J. Kernoghan and J. N. Wilson, *Analyst*, 109,839(1984)
- [32] J. W. Moffett et al., *Mar. Chem.*, 21,301(1987)
- [33] D. T. Barns et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 327,701(1987)
- [34] W. H. Ficklin, *Talanta*, 37,831(1990)
- [35] G. Westoo, *Acta Chem. Scand.*, 20,1790(1967)
- [36] *ibid*, 22,2277(1968)
- [37] R. A. Stockton and K. J. Irgolic, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 6,313(1979)
- [38] 方肇伦, “FIA-AAS 法进展”, 全国第三届原子光谱分析学术讨论会, 广州, 11(1989)
- [39] K. Backstrom and L. G. Danielsson, *Anal. Chem.*, 60,1354(1988)
- [40] Y. K. Chau, *ICP Inform. Newsletter*, 16,338(1990)
- [41] K. L. Jewett, F. E. Brinckman, *J. Chromatogr. Sci.*, 19,583(1981)
- [42] D. Berggren, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 35,1(1989)
- [43] G. A. Cutter, *Energy Res. Abstr.* 11, abstr. No. 41643(1986)
- [44] H. Suyani et al., *J. Chromatogr. Sci.*, 27,139 (1989)
- [45] L. Ebdon, *ICP Inform. Newsletter*, 16,338(1990)
- [46] J. J. Thompson and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 58,2541(1986)
- [47] D. Beauchemin et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4,285(1989)
- [48] H. Suyani et al., *Appl. Spectrosc.*, 43,962(1989)
- [49] J. W. McLaren et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 337,721(1990)
- [50] J. R. Dean et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 2,607(1987)
- [51] H. M. Crews et al., *Analyst*, 114,895(1989)
- [52] D. S. Bushee, *Analyst*, 113,1167(1988)
- [53] D. Heitkemper et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4,279(1989)
- [54] Y. Shibata and M. Morita, *Anal. Sci.*, 5,107(1989)
- [55] S. G. Marz et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4,767(1989)
- [56] D. S. Bushee et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4,773(1989)
- [57] A. Z. Mason, *ICP Inform. Newsletter*, 15,585(1990)
- [58] A. M. Bond and G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, 54,1706(1982)
- [59] I. T. Urasa and F. Ferede, *Anal. Chem.*, 59,1563(1987)
- [60] V. D. Lewis, *J. Chromatogr. Sci.*, 27(8),468(1989)
- [61] I. S. Krull, “Chromatography and Separation Chemistry”, *American Chemical Society*, 137(1986)

- [62] J. W. Carnahan, K. J. Mulligan and J. A. Caruso, *Anal. Chem. Acta*, 130,227(1981)
- [63] C. W. Mcleod, W. Jian and A. G. Cox, *ICP Inform. Newsletter*, 16,338(1990)
- [64] A. G. Cox, I. G. Cook and C. W. Mcleod, *Analyst*, 110,331(1985)
- [65] H. Suyani et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4,777(1989)
- [66] K. A. Forbes, J. F. Vecchiarelli, P. C. Uden. and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, 62,2033 (1990)
- [67] J. Obiols et al., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 30,197(1987)
- [68] K. Hirayama and D. E. Leyden, *Anal. Chem. Acta*, 188,1(1986)
- [69] W. M. Mok, *Anal. Chem.*, 59,233(1987)
- [70] D. Kelly, C. J. Cappon et al., *J. Chromatogr. Sci.*, 24,164(1987)
- [71] C. J. Cappon, *LC-GC, Rev.* 5,400(1987)
- [72] C. Reifenhauer and K. G. Heumann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 336,559(1990)
- [73] D. R. Kester, in: M. Bernhard, F. E. Brinckman, P. J. Sadler (eds), "The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes", Springer, Berlin Heidelberg, New York, 337(1986)
- [74] G. E. Batley and T. M. Florence, *Anal. Lett.*, 9,379(1976)
- [75] T. M. Florence, B. G. Lumsden and J. J. Fardy, in: C. J. M. Kramer, J. C. Duinker (eds), "Complexation of Trace Metals in Natural Waters", Nijhoff/Junk, The Hague, 411,1984
- [76] P. Figura and B. McDuffie, *Anal. Chem.*, 51,120(1979)
- [77] L. Campanella et al., *Ann. Chim.*, 77,637(1987)
- [78] C. T. Driscoll, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 16,267(1984)
- [79] S. Blake, *Heavy Met. Environ. Int. Conf.*, 5th, 446(1985)
- [80] G. E. Pacey and B. P. Bubnis, *Int. Lab.*, Sept., 26,(1984)
- [81] J. R. Castillo et al., *Mikrochim. Acta*, 3,95(1987)
- [82] M. Metzger and H. Braun, *Anal. Chim. Acta*, 189,263(1986)
- [83] D. Tsalev and P. Mandzhukov, *Microchem. J.* 35,83(1987)
- [84] 蒙飞, 袁秀顺, *环境化学*, 6,8(1987)
- [85] A. Mizuike, *Pure and Appl. Chem.*, 59,555(1987)
- [86] T. M. Florence, *Anal. Chim. Acta*, 141,73(1982)
- [87] K. Minagawa, Y. Takisawa and I. Kifune, *Anal. Chim. Acta*, 115,103(1979)
- [88] M. Fujita and K. Iwasahima, *Environ. Sci. Technol.* 15,929(1981)
- [89] K. Chiba, K. Yoshida, K. Tanabe, H. Haraguchi and K. Fawa, *Anal. Chem.*, 55,450 (1983)
- [90] J. Yamamoto, Y. Kaneda and Y. Hikasa, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 16,1(1983)
- [91] Y. Tamari, et al., *Anal. Sci.* 3,313(1987)
- [92] R. J. Maguire, R. J. Tkacz, Y. K. Chau et al., *Chemosphere*, 15,253(1986)
- [93] Y. K. Chau and P.T. S. Wong, "Occurrence of Molecular and Ionic-Alkyllead Compounds in Environmental Samples", International Conference, Lisbon, July, 1986
- [94] Y. K. Chau, *Sci. Total Environ.*, 49,305(1986)
- [95] Y. K. Chau, P.T. S. Wong et al., "Bioconcentration of Alkyllead Compounds by Clams". International Conference, New Orleans, Sept., 1987

- [96] P. T. S. Wong, Y. K. Chau et al., *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 44,1257(1987)
- [97] P. T. S. Wong, Y. K. Chau et al., *Applied Organometallic Chemistry*, 3,59(1989)
- [98] Y. K. Chau, "Analytical Aspects of Organometallic Species Determination in Freshwater Systems", in: "The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes", M. Bernhard, F. E. Brinckman and P. J. Sadler (eds), Springer, Berlin Heidelberg, New York, 149,1986
- [99] A. Harzdorf, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 29,249(1987)
- [100] 吴宏, 彭中贵编译, 《离子色谱及其应用》, 重庆出版社, 1988
- [101] W. F. Pickering, *CRC Critical Rev. Anal. Chem. Nov.*, 233(1981)
- [102] W. Salomons and U. Forstner, *Environ. Technol. Lett.*, 1,506(1980)
- [103] D. R. Jackson, B. C. Garrett and T. A. Bishop, *Environ. Sci. Technol.*, 18,668(1984)
- [104] L. Campanella, *Stud. Environ. Sci.*, 29,151(1986)
- [105] K. H. Karstensen and W. Lund, *Sci. Total Environ.*, 79,179(1989)
- [106] T. R. Bridle, P. L. Cote, T. W. Constable and J. L. Fraser, *Wat. Sci Tech.*, 19,1029(1987)
- [107] S. E. Sawell, T. R. Birdle and T. W. Constable, *Waste Management Res.*, 6,227(1988)
- [108] J. Aggett and R. Kadwani, *Analyst*, 108,1495(1983)
- [109] F. E. Brinckman, K. L. Jewett, E. P. Iverson, K. J. Irgolic, K. C. Ehrhardt and R. A. Stockton, *J. Chromatogr.* 191,311(1980)
- [110] R. B. Cruz, C. Lorouso, S. George, Y. Thomassen, J. P. Kinrade, L. R. P. Butler, J. Lye and J. C. Van Loon, *Spectrochim. Acta*, 35B, 775(1980)
- [111] J. E. Longbottom, R. C. Dressman and J. C. Lichtenberg, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 56,1297(1973)
- [112] P. G. C. Camphell, M. Bisson, et al., *Anal. Chem.*, 55(14),2246(1983)
- [113] 于天仁、王振权主编, 《土壤分析化学》, 科学出版社, 1988
- [114] U. Forster, in: M. Bernhard, F. E. Brinckman and P. J. Sadler (eds), "The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes", Springer, Berlin Heidelberg, New York, 465,1986
- [115] R. L. Davison, D. F. S. Natusch, J. R. Wallace and C. A. Evans, *Environ. Sci. Technol.*, 18,1107(1974)
- [116] T. J. Kneip and M. T. Kleineman, in: J. E. Cantle (ed), "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier, Amsterdam, 1982
- [117] R. G. Melcher, T. L. Peters and H. W. Emmel, *Topics Current Chem.*, 134,59(1986)
- [118] K. Anlauf, L. A. Barrie, A. A. Wiebe and P. Fellin, *Can. Res.*, 49(1980)
- [119] D. A. Otterson, "Ion Chromatographic Determination of Anions Collected on Filters at Altitudes Between 9.6 and 13.7 Kilometers", in: J. D. Mulik and E. Sawicki (eds), "Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants", Vol. 2, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 87,1979; Also see NASA Tech. Memo., NASA-TM-X-73642, 16,1977
- [120] D. A. Otterson, "Ion Chromatographic Determination of Microgram Quantities of Anions Collected on Cellulose Fiber Filters", Presented at the pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Symposium on Ion Exchange and Ion Chromatography, Cleveland, Ohio, March 1987

- [121] D. F. Leahy, M. F. Phillips, R. W. Garber and R. L. Tanner, *Anal. Chem.*, 52,1179(1980)
- [122] D. Naranjit, Y. Thomassen, and J. C. Van Loon, *Anal. Chim. Acta*, 110,307(1979)
- [123] R. S. Braman, in: D. F. S. Natusch and P. K. Hopke (eds), "Analytical Aspects of Environmental Chemistry", Wiley, New York, 1,1983
- [124] R. S. Braman and D. L. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* 8,996(1974)
- [125] D. C. Johnson and R. S. Braman, *Environ. Sci. Technol.* 8,1003(1974)
- [126] B. Zimmerli and H. Zimmerman, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 304,23(1980)
- [127] R. S. Braman, D. L. Johnson, C. C. Foreback, J. M. Ammons and J. L. Bricker, *Anal. Chem.*, 49,621(1977)
- [128] C. N. Hewitt, in: P. J. Craig (ed), "Organometallic Compounds in the Environmental Principles and Reactions", Longman, Harlow, 160,1986
- [129] A. Bzeinska, J. C. Van Loon, D. Williams, K. Oguma, K. Fuwa and I. H. Haraguchi, *Spectrochim. Acta*, 38B, 1339(1983)
- [130] J. C. Van Loon "Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples", Wiley, New York, 1985
- [131] I. S. Krull and K. W. Panaro, *Appl. Spectrosc.*, 39,960(1985)
- [132] D. Beauchemin et al., *Anal. Chem.*, 60,2209(1988)
- [133] *ibid* 60,2587(1988)
- [134] Sunkai Yang and Jiandong Lin, *Acta Oceanologica Sinica*, 4,564(1985)
- [135] H. Suyani, J. Creed, T. Davidson and J. Caruso, *J. Chromatogr. Sci.*, 27(3),139(1989)
- [136] D. S. Forsyth and W. D. Marshall, *Anal. Chem.*, 55,2132(1983)
- [137] Y. K. Chau, P. T. S. Wong, G. A. Bengert and J. L. Dunn, *ibid* 56,271(1984)
- [138] P. E. Gardiner, J. M. Ottaway, G. S. Fell and R. R. Burns, *Anal. Chim. Acta*, 124,281(1981)
- [139] P. E. Gardiner, P. Braetter, V. E. Negretti and G. Schulze, *Spectrochim. Acta*, 38B, 427(1983)
- [140] K. H. Falchuk, *N. Engl. J. Med.*, 296,1129(1977)
- [141] C. Selden and T. J. Peters, *Clin. Chim. Acta*, 98,47(1979)
- [142] L. Hansson, J. Pettersson, L. Eriksson and A. Olin, *Clin. Chem.*, (in press) (1990)
- (收稿日期: 1991.7.17)

Speciation Analysis

Dongxing Yuan, Xiaoru Wang, Pengyuan Yang and Benli Huang

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

Abstract

The recent developments in speciation analysis are reviewed. 142 references, mostly published in recent years, are cited. The species-specific detection techniques are discussed as single detector method, double detector method, and separation-detection method. The applications of the speciation analysis are summarized for natural water, soil and sediment, air, and biological samples. Most of the analyses involved the speciation of metal elements and organometallic compounds. The methods of sample pretreatment are also briefly described.

Keywords: Speciation analysis, Metal.